



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1601 89

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 4/48

C 08 F 36/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2136 42

(22) 15.06.79

(44) 11.05.83

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU; DD;
(72) GRIEHL, VOLKER, DIPL.-CHEM.; STUBENRAUCH, DIETER; ANTON, ELISABETH, DIPL.-CHEM.;
WEBER, LOTHAR, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
SCHOLZ, PETER, DIPL.-CHEM.; FROELICH, HANS-OTTO, DIPL.-CHEM.; KEISER, STEPHAN, DIPL.-CHEM.;
STEINERT, SIGRID; DD;
STADERMANN, DIETMAR, DIPL.-CHEM.; HARTUNG, HORST, DIPL.-CHEM.; MUELLER, WINFRIED, DIPL.-CHEM.;
HEUBLEIN, GUENTHER, DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) DR. HARRY SCHLIEF, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN BUTADIENPOLYMERISATION AUS C₄-FRAKTIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien aus C₄-Fraktionen mittels polyfunktioneller, kohlenwasserstofflöslicher Alkalimetallorganinitiatoren. Das Ziel besteht darin, die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Abtrennung der anderen Bestandteile der C₄-Fraktion und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchzuführen. Es wurde gefunden, daß Butadien selektiv in sternförmige Polybutadiene und bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Monomere in Copolymere überführt und deren Molmassen gezielt eingestellt werden können, wenn als Initiatoren Polylithiumoligodiene, die 2 bis 4 Lithiumatome und vorzugsweise 2 bis 6 Dieneinheiten pro Molekül enthalten, verwendet werden. Durch Zugabe geeigneter Agentien sind endständig funktionelle Produkte mit Funktionalitäten von mehr als 2 darstellbar.

Anmelder:

VEB Chemische Werke Buna

Bevollmächtigter Vertreter:

Dr. Harry Schließ im

VEB Chemische Werke Buna

4212 Schkopau

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Butadienpolymerisation aus C_4 -Fraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Polymerisation von Butadien mittels löslicher, mehrfach metallierter Alkalimetallorganoinitiatoren unter Verwendung technischer C_4 -Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefinmischen, als Butadienquelle.

Damit werden energie- und arbeitsintensive Stofftrennprozesse zur Reinigung des Butadiens eingespart und Butadien, das in der C_4 -Fraktion enthalten ist, direkt als Ausgangsmaterial verwendet und selektiv zu Polymeren umgesetzt, die die Eigenschaften eines lebenden Polymeren haben.

Die anderen ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe der C_4 -Fraktion bleiben unumgesetzt zurück und stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Erfindungsgemäß können sternförmig aufgebaute Butadienpolymere und -copolymere mit vorbestimmter Molmasse und enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden.

Die Erfindung ermöglicht ebenso die Herstellung von niedermolekularen Polybutadienen und Butadiencopolymeren mit

funktionellen Endgruppen, die eine Funktionalität > 2 aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2 431 258 ist bekannt, daß Polybutadiene und Butadiencopolymere durch Lösungspolymerisation mittels lithiumorganischer Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel $R-Li$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$), z.B. n-Butyllithium, unter Verwendung eines butadienhaltigen C_4 -Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können.

Die Initiatoreffektivität ist jedoch gering, da den Beispielen der DE-OS 2 431 258 zu entnehmen ist, daß bis zu 65 % der eingesetzten Lithiumorganoverbindung zum Abfangen von Verunreinigungen benötigt werden und daß der Butadienumsatz nur ca. 60 % beträgt. Die Verwendung einer Monolithiumverbindung als Polymerisationsinitiator hat außerdem den Nachteil, daß sich keine Polymeren herstellen lassen, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppen enthalten.

Weiterhin ist die Synthese von sternförmig aufgebauten Polybutadienhomo- oder -copolymeren nur durch Kupplung der monofunktionellen lebenden Polymeren mit polyfunktionellen Kupplungsmitteln möglich, wobei die Kupplungsreaktion in den meisten Fällen nicht selektiv verläuft und die resultierenden Polymere keine reaktiven Gruppen an den Kettenenden enthalten.

Es ist auch bekannt, daß aus reinem Butadien durch anionische Polymerisation mit tri- oder höherfunktionellen Alkalimetallinitiatoren, meist Lithiumverbindungen, sternförmige Polymere bzw. endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität größer 2 dargestellt werden können

(US-PS 3 644 322, US-P S 3 652 516, US-PS 3 725 368, US-PS

3 734 973, US-PS 3 862 251, DE-OS 2 003 384, DE-OS 2 063 642, DE-OS 2 231 958, DE-OS 2 408 696, DE-OS 2 427 955). Nach diesen Verfahren werden Organomono-lithiumverbindungen mit polyvinylaromatischen Verbindungen, wie Divinylbenzen oder Diisopropenylbenzen zu mehrfach metallierten Verbindungen umgesetzt und als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Je nach den Reaktionsbedingungen sind dabei die resultierenden polyfunktionellen Organoalkalimetallverbindungen mehr oder weniger stark verzweigt bzw. in sich vernetzt und stellen Mikrogele dar. Es können auch teilweise oder völlig intermolekular vernetzte Produkte entstehen. Solche Makrogele sind unlöslich und als Initiatoren für anionische Polymerisationen nur bedingt verwendbar.

Polyfunktionelle Alkaliorganoverbindungen sind allgemein in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Die Zugabe geringer Monomermengen führt in einigen Fällen zur Bildung lebender Oligomere, deren bessere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zwar die Weiterpolymerisation neu hinzugefügter Monomermengen in homogener Phase ermöglicht, jedoch die Darstellung von Polymerisaten definierter relativer Molmassen problematisch erscheinen läßt.

Auch ein Zusatz polarer Solventien verbessert die Löslichkeit der Initiatoren in Kohlenwasserstoffen. Viele Initiatoren sind überhaupt nur in Anwesenheit stärker polarer Solventien darstellbar. Führt man mit solchen z.B. Ether enthaltenden Initiatorlösungen Polymerisationen durch, so treten sehr leicht Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, -übertragung oder Etherspaltung ein, wobei Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung und niedriger Funktionalität erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, sternförmige Polybutadiene, Butadiencopolymere und telechelische Butadien homo- und -copolymere unter Verwendung von C_4 -Fraktionen, wie sie insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, als Butadienquelle auf ökonomische Weise ohne die Nachteile der bekannten Verfahren herzustellen.

Die telechelischen Butadien homo- und -copolymeren sollen Funktionalitäten von mehr als 2 aufweisen. Das Molekulargewicht der Polymeren soll in jedem gewünschten Bereich einstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien aus technischen C_4 -Fraktionen mittels polyfunktioneller Alkalimetallinitiatoren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 1,3-Butadien aus einer butadienhaltigen C_4 -Fraktion mit Hilfe kohlenwasserstofflöslicher Polylithium-Oligodiene, die 2 bis 4 Lithiumatome und 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Dieneinheiten pro Molekül enthalten, in lebende Butadien homo- oder -copolymere überführt wird.

Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es ist eine Polymerisation in der C_4 -Fraktion ohne zusätzliches Lösungsmittel oder auch in Abhängigkeit von der Butadienkonzentration in der C_4 -Fraktion in Lösung bei Zusatz von unpolaren Lösungsmitteln, z.B. Benzen, Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Benzinfraktionen, möglich. Bevorzugt wird ohne Zusatz eines unpolaren Lösungsmittels als Polymerisationsmedium gearbeitet, wobei die nicht polymerisierbaren Komponenten der

C₄-Fraktion als Verdünnungsmittel wirken.

Als Comonomere für eine Copolymerisation eignen sich alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, wie Isopren, Acrylnitril, Styren, α -Methylstyren oder Methylmethacrylat, als Zusatz nur C₄-Fraktion.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von -75 bis 150°C, vorzugsweise bei -10 bis 100°C bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisationszeiten betragen in der Regel 1 bis 3 Stunden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Erfindungsgemäß können Homo- und Copolymere mit sehr hohem Molekulargewicht, z.B. 200 000, sowie auch mit sehr niedrigen Molekulargewicht, z.B. 1 000 bis 10 000, hergestellt werden.

Die Mikrostruktur der Polybutadiene kann durch den Zusatz von tertiären Aminen gesteuert werden. Triethylamin bewirkt nur eine geringe Abnahme des 1,4-Strukturanteiles, während ein Zusatz von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin Polybutadiene mit überwiegend 1,2-Struktur liefert.

Die aktiven Kettenenden der resultierenden lebenden Polymeren können in bekannter Weise mit elektrophilen, endgruppenbildenden Agentien, wie CO₂, Alkylenoxide, Epichlorhydrin oder gamma-Butyrolacton, funktionalisiert werden, so daß sehr vorteilhaft telechelische Polymere hergestellt werden können.

Während der Polymerisationsreaktion treten keine Abbruchreaktionen auf, so daß nach der Funktionalisierung der aktiven Polymeren telechelische Polymere mit hoher Funktionalität erhalten werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte haben die gleichen Eigenschaften wie die bei Verwendung von reinem Butadien erhaltenen Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme und billige Methode zur Herstellung von Polybutadienen und Butadienocopolymeren mit und ohne funktionellen Endgruppen, ohne daß eine teure Butadienextraktionsstufe aus der C_4 -Fraktion durchgeführt werden muß.

Das Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß es Nachteile bekannter Verfahren, wie geringe Initiatorlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, Nichtzugänglichkeit von Initiatorsystemen in etherfreien Medien, begrenzte Molmasseneinstellbarkeit und niedrige Funktionalitäten bei den Polymerprodukten, beseitigt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß reaktive Polymere mit Funktionalitäten von mehr als 2 hergestellt werden können. Diese Polymere lassen sich einfach durch difunktionelle Vernetzungsmittel härten.

Die resultierenden Polymeren sind Sternpolymere, die eine geringere Viskosität aufweisen als lineare Polymere, wodurch die Verarbeitung der Polymeren erleichtert wird.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgend einer Weise einzuschränken.

Beispiel 1:

Zu 50 mmol Oligoisoprenyltrilithium, gelöst in 100 ml n-Heptan und 26 ml Triethylamin, werden innerhalb von 2 Stunden 200 g einer C_4 -Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien enthält, kontinuierlich bei 35°C in einem Glasautoklaven zudosiert. Nach beendeter Polymerisation

werden 13,5 g Ethylenoxid zu der homogenen Lösung hinzugefügt, anschließend wird mit Wasser hydrolysiert. Man erhält 74 g eines flüssigen Polybutadiens, das an jedem Kettenende eine primäre OH-Gruppe enthält.

Die mittlere Molmasse beträgt 1 580 und entspricht der aus dem Monomer-/Initiatorverhältnis berechneten Molmasse von 1 500. Das Polymere hat eine Mikrostruktur von 64,5 % 1,4 und 35,5 % 1,2-Strukturanteilen. Die mittels acidimetrischer Titration bestimmte Funktionalität beträgt 2,53. Der Butadienumsatz ist 100 %ig.

Beispiel 2:

Zu einer Lösung von 37,5 mmol Oligoisoprenyltrilithium in 75 ml n-Heptan und 19,5 ml Triethylamin werden 200 g C₄-Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien enthält, gegeben. Das homogene Reaktionsgemisch wird in einem Autoklaven 2 Stunden bei 35°C gerührt und anschließend unter Kühlung gamma-Butyrolacton zugefügt.

Die Ausbeute an Polymeren entspricht 100 %. Die osmotrisch bestimmte relative mittlere Molmasse beträgt 2140, die berechnete 2000. Das Produkt weist einen Hydroxylgehalt von 2,0 % auf, woraus eine Funktionalität von 2,51 resultiert.

Beispiel 3:

28,1 mmol Oligobutadienyltetralithium in 60 ml n-Heptan und 27 ml Tetramethylethyldiamin und 200 g C₄-Fraktion, die 37,5 % Butadien enthält, werden in einen Glasautoklaven gebracht. Das homogene Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 20°C gerührt und anschließend mit der 2-fachen molaren Menge Ethylenoxid funktionalisiert. Nach der Hydrolyse und Aufarbeitung des Polymeren im Vakuumrotationsverdampfer wird in 100 %iger Ausbeute ein Polybutadien erhalten, das 3,09 % OH-Gehalt, eine Molmasse von 2000 und eine Mikrostruktur von 70 % 1,2- und 30 % 1,4-Konfiguration aufweist. Die Funktionalität beträgt 3,64.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Butadienpolymerisation aus C_4 -Fraktionen zu sternförmig aufgebauten Homo- und Copolymeren mit und ohne funktionelle Gruppen und mit vorbestimmten Molmassen von z.B. 1000 bis mehrere 100000 in homogener Phase in Gegenwart von Alkalimetallorganoinitiatoren, vorzugsweise Lithiuminitiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren Polyolithiumoligodiene, die 2 bis 4 Lithiumatome und 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Dieneinheiten pro Molekül enthalten und die in apolaren Lösungsmitteln hergestellt werden, verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in der C_4 -Fraktion ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation bei solchen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, daß die Monomerenmischung in flüssiger Phase vorliegt, wobei ein bevorzugter Temperaturbereich zwischen -10 und 100°C liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Butadiencopolymeren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, z.B. Acrylnitril, Styren, alpha-Methylstyren, Isopren oder Methylmethacrylat, als Comonomere verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die lebenden Polymeren mit elektrophilen Verbindungen, wie CO_2 , Alkylenoxide oder Lactone, funktionalisiert werden.